

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/085318 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 63/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002003

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Februar 2005 (25.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 010 680.0 4. März 2004 (04.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **ZIMMER AG** [DE/DE]; Borsigallee 1, 60388 Frank-  
furt a. Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OTTO, Brigitta**

[DE/DE]; Bergstrasse 6a, 14715 Milow (DE). **REITZ, Hans** [DE/DE]; Helgebornstrasse 42, 61191 Rosbach (DE). **BACHMANN, Holger** [DE/DE]; Sandstrasse 21b, 64331 Weiterstadt (DE). **KIRSTEN, Klaus** [DE/DE]; Gustavsburger Weg 22, 55130 Mainz (DE).

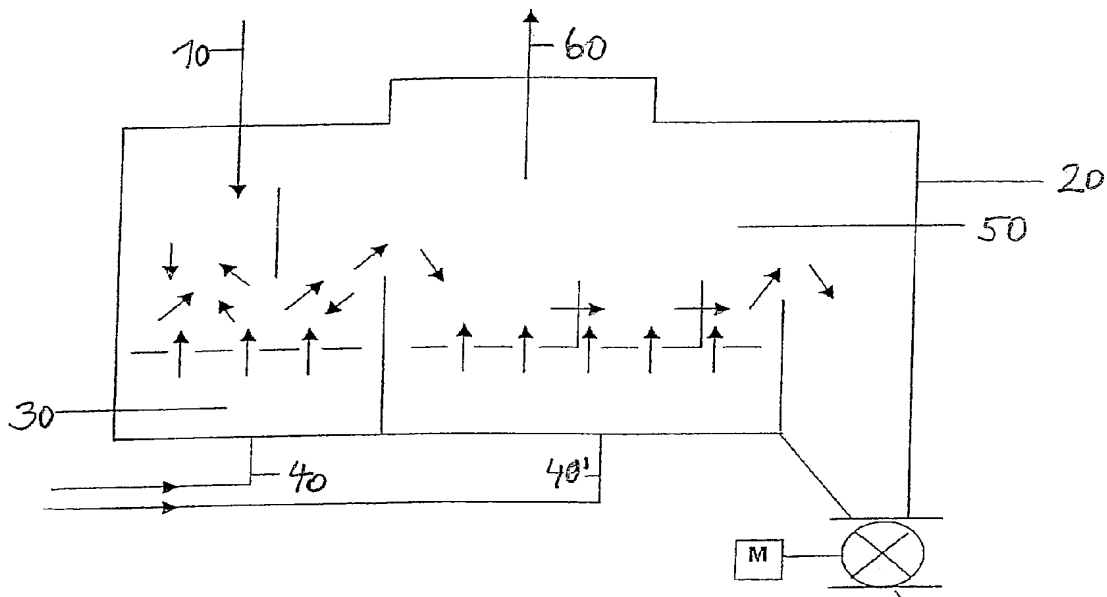
(74) Anwalt: **HAMMER, Jens**; Grünecker, Kinkeldey, Stock-  
mair & Schwanhäuser, Maximilianstrasse 58, 80538  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY CONDENSED SOLID-PHASE POLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHKONDENSIERTEN POLYESTERN IN DER FESTEN PHASE



(57) Abstract: The invention relates to a continuous or discontinuous method for producing highly condensed solid-phase polyesters involving a crystallization of a polyester material, this crystallization being effected in the presence of a gas having a dew point of less than or equal to approximately 10 °C. The invention also relates to a method for producing polyester shaped bodies while using the obtained polyester material to produce bottles, sheets, films and high-strength fibers.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/085318 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in fester Phase, umfassend eine Kristallisation eines Polyestermaterials, wobei die Kristallisation in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt von (kleiner gleich)  $\leq$  etwa - 10 °C durchgeführt wird. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Polyesterformkörpern unter Verwendung des erhaltenen Polyestermaterials zur Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen und hochfesten Fäden.

## Verfahren zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in der festen Phase.

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren  
5 zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in fester Phase,  
umfassend eine Kristallisation eines Polyestermaterials, wobei die  
Kristallisation in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt ( $T_p$ ) von  
(kleiner gleich)  $\leq$  etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird. Des weiteren betrifft die  
Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Polyesterformkörpern unter  
10 Verwendung des erhaltenen Polyestermaterials zur Herstellung von  
Flaschen, Folien, Filmen und hochfesten Fäden.

Die bekannten aromatischen Polyester oder Copolyester, insbesondere  
Polyethylterephthalat und dessen Copolymere mit geringen Anteilen von  
15 beispielsweise Isophthalsäure oder Cyclohexandimethanol, Polybutylen-  
terephthalat, Polytrimethylterephthalat, Polyethylnaphthalat und deren  
Copolyestern, die als Ausgangsmaterial für Fasern, Filme, Folien und  
Verpackungen dienen, werden nach einer Schmelzpolykondensation zu  
Granulaten mittlerer Viskosität verarbeitet. Der mittlere Polykondensations-  
20 grad, ausgedrückt in der Intrinsischen Viskosität (I.V.), bewegt sich bei  
Polyethylterephthalat und seinen entsprechend niedrig modifizierten  
Copolyestern nach der Schmelzpolykondensation im Bereich zwischen  
 $0,30 - 0,90\text{ dl/g}$ .

25 Da die Herstellung von Granulaten mit einer I.V. über  $0,65\text{ dl/g}$ , insbe-  
sondere in konventionellen Autoklaven, kaum möglich ist und hohe  
Viskositäten  $> 0,80\text{ dl/g}$  eine wesentliche Kapazitätseinschränkung in der  
Schmelzpolykondensation nach sich ziehen und außerdem die Polyester  
für Lebensmittelverpackungen einen sehr niedrigen Acetaldehydwert  
30 erfordern, wird nach dem Stand der Technik der Schmelzpolykondensation  
eine Festphasenpolykondensation (SSP) angeschlossen, die zu einer  
Erhöhung der I.V. im allgemeinen um  $0,05 - 0,4\text{ dl/g}$  und zu einer

Absenkung des Acetaldehydgehaltes von etwa 25 - 100 ppm auf Werte < 1 ppm im PET (Polyethylenterephthalat) führt.

In dieser sich an die Schmelzpolykondensationsstufe anschließenden Festphasenpolykondensation wird somit die mittlere Viskosität derart angehoben, dass die für das entsprechende Verwendungsgebiet notwendigen Festigkeiten erreicht werden, der Acetaldehydgehalt bei Lebensmittelverpackungen entsprechend den Anforderungen abgesenkt und der austretende Oligomerenanteil auf ein Mindestmaß reduziert wird. Dabei ist es wichtig, dass außerdem der als Vinylester gebundene Acetaldehyd, auch als Depot-Acetaldehyd bezeichnet, soweit abgebaut wird, dass bei der Verarbeitung des Polyestergranulats zu Verpackungen, insbesondere zu Polyesterflaschen nach dem Streckblas- und Spritzstreckblasverfahren im Polyester nur ein minimaler Acetaldehyd nachgebildet wird. Speziell für die Abfüllung von Mineralwasser in Polyesterflaschen sollten in der Flaschenwand aus Polyethylenterephthalat weniger als 2 ppm Acetaldehyd enthalten sein.

Neben der SSP sind Verfahren zur Entaldehydisierung von Polyethylenterephthalat durch Behandlung mit Stickstoff oder mit trockener Luft, wie im US-Patent 4,230,819 beschrieben, bekannt. Um den geforderten niedrigen Acetaldehydgehalt im Material zu erhalten, werden Temperaturen bis etwa 230 °C verwendet. Bei Verwendung von Luft ist bei derart hohen Temperaturen mit einem starken thermooxidativen Abbau des Polyesters zu rechnen. Beim Einsatz von Stickstoff erhöhen sich die Kosten für das Gas und die aufwendige Reinigung.

Im US-Patent 4,223,128 werden Temperaturen bei Einsatz von Luft als Trägergas oberhalb 220 °C ausgeschlossen. Die gewünschte Erhöhung der I.V. wird mit Hilfe großer Mengen trockener Luft mit einem Taupunkt von — 40 bis — 80 °C beschrieben. Bei der in den Beispielen dieses Patentess aufgeführten Behandlungstemperatur von 200 °C ist bei kontinuierlichen Verfahren, die ein mehr oder weniger breites Verweilzeitspektrum

aufweisen, die oxidative Schädigung einzelner Granulatkörner nicht auszuschließen.

In der SSP wird eine Kettenverlängerung der Polyester in fester Phase, um  
5 die in einer Schmelze stärker auftretenden Nebenreaktionen möglichst gering zu halten, und eine Entfernung der schädlichen Nebenprodukte erreicht. Mit dieser Kettenverlängerung, die sich in einer Erhöhung der I.V. ausdrückt, können Produkte, wie Flaschen oder Reifencord, die eine höhere Festigkeit erfordern, hergestellt werden. Da Polyester jedoch teilkristalline  
10 Thermoplaste sind, weisen sie je nach Art einen mehr oder weniger großen amorphen Anteil auf. Diese Tatsache bereitet bei der Durchführung der SSP Schwierigkeiten, da die amorphen Anteile bei den für die SSP notwendigen Temperaturen zu Verklebungen führen, die bis zum Stillstand der Produktionsanlage führen können.

15 Daher ist es außerdem bekannt, als Vorstufe zur SSP eine Kristallisation der teilkristallinen Chips aus der Schmelzepolykondensation zur Vermeidung der Klebeneigung unter Stickstoff- oder Luftatmosphäre, bei Temperaturen zwischen 160—210 °C durchzuführen, wie in den US-Patenten 4,064,112,  
20 4,161,578 und 4,370,302 beschrieben.

In der WO 94/17122 wird eine 2-stufige Kristallisation mit Vorheizung und Zwischenkühlung vor der SSP zur Vermeidung von Verklebungen offenbart. Die beschriebene SSP- Temperatur liegt bei Temperaturen zwischen 205  
25 und 230 °C.

Zur Verbesserung der Qualität der Chips kann, wie in JP 09249744 oder US 5,663,290 beschrieben, mit feuchtem Inertgas vor oder während der SSP gearbeitet werden oder, wie in dem US-Patent 5,573,820 offenbart, können  
30 die Chips vorher mit heißem Wasser oder direkt mit Wasserdampf intensiv bei Temperaturen bis zu 200 °C vor der Kristallisation behandelt werden. In diesem Fall ist aber bereits bei den üblichen Temperaturen von > 190 °C mit einem starken unerwünschten Abfall der I.V. durch Hydrolyse im PET zu

rechnen.

Ein weiteres Verfahren ist die Behandlung der zu kristallisierenden Chips mit gereinigtem ungetrockneten Stickstoff aus der SSP im Gegenstrom in einer  
5 2. Kristallisationsstufe, wie in EP 222 714 dargelegt. Der dort beschriebene Effekt zur Reduzierung des Acetaldehydgehaltes wird eher als geringfügig bewertet.

Die bekannten Verfahren haben somit den Nachteil, dass der Einsatz von  
10 teurem, gegebenenfalls gereinigtem, Stickstoff erforderlich ist, ein großer apparativer Aufwand zur Verhütung von Verklebungen betrieben werden muß, hohe Temperaturen verwendet werden müssen, die einen entsprechenden energetischen Aufwand erfordern, oxidative Schädigungen auftreten und ein zu hoher Acetaldehydgehalt oder eine zu hohe  
15 Acetaldehydnachbildung auftritt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in der festen Phase von aromatischen Polyestern und deren Copolymeren zur Verfügung zu stellen,  
20 das apparativ vereinfacht ist und gleichzeitig die besonders hohen Qualitätsansprüche an den Polyester für Verpackungen bezüglich Viskosität, Farbe, Acetaldehydgehalt, Acetaldehydreformation, Oligomerenanteil beibehalten oder sogar verbessert werden.

25 Die Lösung der Aufgabe ist ein Verfahren zum Herstellen von Polyestern, umfassend eine Kristallisation eines Polyestermaterials, wobei die Kristallisation in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt von (kleiner gleich)  $\leq$  etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.

30 Das vorliegende Verfahren ist geeignet zur Herstellung von Granulaten teilkristalliner aromatischer Polyester oder Copolyester, erhältlich aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren bzw. deren Methylestern, wie

Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und/oder 4,4-Bisphenyldicarbonsäure und einem oder mehreren Diole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Neopentylglykol, Bisphenol A, und/oder Diethylenglykol.

5

Diese Ausgangsverbindungen können in an sich bekannter Weise nach dem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren der Ver- oder Umesterung unter Verwendung von bekannten Katalysatoren mit einer sich anschließenden Schmelzepolykondensation unter Vakuum zu

10 Polyester material, vorzugsweise zu Granulat verarbeitet werden.

Vorzugsweise werden Polyethylterephthalat - Homopolymere und Copolymere mit einem Comonomergehalt von kleiner 10 Ma-% verwendet.

15

Verfahren zum Herstellen von Polyestern umfassen allgemein eine Ver- oder Umesterung, eine Schmelzepolykondensationsstufe, eine Kristallisation und gegebenenfalls eine Festphasenpolykondensation. Dadurch wird ein Polyester material erhalten, das in weiteren Anwendungen, wie der

20 Herstellung von Formkörpern, verwendet werden kann. Üblicherweise kann die Temperatur während der Schmelzepolykondensation im Endreaktor etwa 265 bis etwa 305 °C und die Verweilzeit etwa 80 – etwa 240 min. betragen. Übliche Parameter im SSP-Reaktor (davor liegt noch die übliche Kristallisationsstufe) sind:  $T = 180 - 230\text{ °C}$ ; Verweilzeit = 8 – 18 Stunden.

25

In der Kristallisation wird das teilkristalline Polyester material eingesetzt. Es kann jedes Polyester material aus einer Schmelzepolykondensation erhaltene verwendet werden. Das eingesetzte Polyester material kann einen Kristallisationsgrad von bis zu etwa 8%, vorzugsweise etwa 5% bis etwa 8%

30 haben.

Der Taupunkt des im erfindungsgemäßen Verfahren während der Kristallisation verwendeten Gases liegt bevorzugt im Bereich von etwa -10

°C bis etwa  $-80^{\circ}$ , insbesondere im Bereich von etwa  $-13^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-78^{\circ}\text{C}$ . Der Taupunkt des Gases ist ein Maß für den Wassergehalt des Gases. Die Taupunkte sind auf einen Druck von etwa 1300 mbar bezogen. Das erfindungsgemäß verwendbare Gas hat somit einen Wassergehalt von  
5 kleiner etwa 1300 ppm, bevorzugt etwa 1300 ppm bis etwa 0,3 ppm, insbesondere etwa 1100 bis etwa 0,3 ppm.

Als Gas mit einem gewünschten Taupunkt kann jedes kommerziell erhältlich Gas verwendet werden. Bevorzugt erfolgt jedoch eine Befeuchtung des  
10 Gases auf den gewünschten Taupunkt mit einem Teilstrom des mit Feuchtigkeit angereicherten Gases aus dem Verfahren zur Herstellung von Polyestern selbst und/oder durch zusätzliche Befeuchtung mittels eines durch einen Waschturm geleiteten Gasstrom, der dem Hauptgasstrom wieder zugeführt wird. Das eingesetzte feuchte Gas aus dem Prozess  
15 (Kreislaufgas) kann dazu bevorzugt über eine vorhandene Gastrocknung gefahren und damit getrocknet werden. Ein Teilstrom dieses Kreislaufgases kann über einen Bypass abgezweigt und dem Hauptstrom des getrockneten Kreislaufgases zur Taupunkteinstellung wieder zugeführt werden.

20 Beispielsweise kann ein feuchtes Gas aus einer der Stufen der Polyesterherstellung, wie der Ver- oder Umesterung, der Schmelzpolykondensation und/oder der SSP, das beispielsweise einen Taupunkt von etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  hat in zwei Teilströme geteilt werden. Der erste Teilstrom wird getrocknet, wobei dieser nach der Trocknung beispielsweise einen Taupunkt  
25 von etwa  $-70^{\circ}\text{C}$  hat. Der zweite Teilstrom wird nach dem Trocknen des ersten Teilstroms mit diesem wieder vereinigt. Dadurch wird ein erfindungsgemäß verwendbares Gas mit einem Taupunkt von etwa  $-35^{\circ}\text{C}$  erhalten.

30 Das Gas ist bevorzugt Luft, Stickstoff oder ein Gemisch davon, insbesondere Stickstoff.



Mittels Einstellung des Taupunkts des Gases kann das erfindungsgemäße Verfahren so gesteuert werden, dass ein gewünschter Anstieg an Viskosität (I.V.) während der Kristallisation erreicht wird. Mit steigendem Taupunkt und damit Feuchtegehalt des Gases wird der Anstieg an I.V. geringer bis bei  
5 einem Taupunkt von etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  im wesentlichen kein Anstieg der Viskosität mehr stattfindet. Der Taupunkt des Gases wird somit um so niedriger gewählt, je höher der Anstieg der I.V. sein soll.

Der gewünschte Anstieg der I.V. liegt bevorzugt bei etwa 0 dl/g bis etwa 0,1  
10 dl/g. Bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0 dl/g bis etwa 0,02 dl/g liegt der Taupunkt des Gases bevorzugt bei etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-20^{\circ}\text{C}$ , bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0,02 dl/g bis etwa 0,04 dl/g bei etwa  $-15^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-25^{\circ}\text{C}$ , bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0,04 dl/g bis etwa 0,06 dl/g bei etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-40^{\circ}\text{C}$ , bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0,06 dl/g bis etwa 0,08 dl/g bei etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-55^{\circ}\text{C}$ , bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0,08 dl/g bis 0,1 dl/g bei etwa  $-45^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-75^{\circ}\text{C}$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in der Schmelzepoly-  
20 kondensation ein möglichst niedriger IV – Wert eingestellt und während der Kristallisation über den Tp der Zuwachs der IV (End-IV) gesteuert. Dies hat sich als besonders ökonomisch gute Lösung ergeben. Bei besonderen Anwendungen, bei denen nur sehr geringe oder gar keine IV-Zuwächse erwünscht sind, wird dann ein Gas gewählt, das einen hohen Feuchtegehalt  
25 hat, wie mit einem Taupunkt von etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-15^{\circ}\text{C}$ . Dadurch wird kein Zuwachs der I.V. während der Kristallisation erhalten und die IV bleibt konstant. Der Acetaldehydgehalt AA ist  $< 1$  ppm und der Kristallisationsgrad ist  $>45\%$ . Dadurch wird ein Polyestermaterial erhalten, das für die anschließende Verarbeitung zu Preforms außerordentlich gut  
30 geeignet ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kristallisation bevorzugt bei Temperaturen von etwa  $150^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $230^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter etwa  $160^{\circ}\text{C}$  –

230 °C, insbesondere etwa 200 °C bis etwa 220 °C durchgeführt. Die Temperatur kann auch während der Kristallisation kontinuierlich um bis zu etwa 20 °C, insbesondere etwa 10 °C, erhöht werden.

5 Die Kristallisation wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt bis zu etwa 10 h, insbesondere etwa 2 bis etwa 8 h, lang durchgeführt. Die Kristallisation kann bevorzugt auch kürzer, nämlich etwa 30 bis etwa 120 min., insbesondere etwa 50 bis etwa 80 min. durchgeführt werden.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kristallisation bevorzugt in wenigstens zwei Stufen, insbesondere zwei Stufen, wie nachstehend beschrieben, durchgeführt. Dabei kann die 1. Stufe der Kristallisation bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt werden als die 2. Stufe der Kristallisation. Insbesondere kann die 1. Stufe der Kristallisation bei einer  
15 Temperatur von etwa 150°C bis etwa 210 °C und die 2. Stufe der Kristallisation bei einer Temperatur von etwa 180 °C bis etwa 230 °C durchgeführt wird.

Die Verweilzeit in der 1. Stufe der Kristallisation ist bevorzugt bis etwa 2 h, insbesondere bis etwa 1 h, und in der 2. Stufe bis etwa 8 h, insbesondere 7  
20 – 8 h.

Die 1. Stufe der Kristallisation kann unter Verwendung eines Gasstroms unter Verwirbelung, insbesondere in einem Wirbelbettreaktor, durchgeführt  
25 werden. In der 2. Stufe der Kristallisation kann das Polyestermaterial (i) unter mechanischer Störung und Gas im Gegenstrom, (ii) unter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom und (iii) ohne mechanische Störung und Gas im Gleichstrom fließen. Dazu kann bevorzugt die 2. Stufe der Kristallisation in einem Schachtkristallisator durchgeführt werden.

30

Zum Bereitstellen des Polyestermaterials in der 1. Stufe dieser Ausführungsform der Kristallisation in zwei Stufen, kann jedes geeignete

teilkristalline Polyestermaterial in Kugel- oder zylindrischer Form verwendet werden. Das teilkristalline Polyestermaterial kann durch Kristallisieren eines aus der Schmelzpolykondensation erhaltenen Polyestermaterials erhalten werden. Bevorzugt kann, um das Polyestermaterial in der 1. Stufe der

5 Kristallisation bereitzustellen, teilkristallines Polyestermaterial erhältlich nach der Schmelzpolykondensation, vorzugsweise Granulat, in der 1. Stufe zur Erhöhung des Kristallisationsgrad auf etwa 42 bis etwa 50% unter Verwirbelung mit einem Gasstrom bei geeigneten Temperaturen und Verweilzeiten behandelt werden. Bevorzugte Temperaturen liegen im

10 Bereich von etwa 195 bis etwa 210 °C und bevorzugte Verweilzeiten betragen von bis zu etwa 60 min., vorzugsweise etwa 20 bis etwa 55 min.

Das zur Verwirbelung verwendete Gas ist vorzugsweise Luft und/oder Stickstoff. Der Taupunkt des Gases kann zwischen -75 bis -10 °C variieren.

15

Die Herstellung des teilkristallinen Polyestermaterials kann mittels eines Wirbelbettreaktors durchgeführt. Insbesondere bevorzugt wird die 1. Stufe der Kristallisation in zwei Zonen durchgeführt, wobei die Kristallisation in der ersten Zone 1 in einem Wirbelbett mit Mischcharakteristik und in der zweiten

20 Zone 2 in einem Wirbelbett mit kontrollierter Granulatströmung durchgeführt wird.

Fig. 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform eines Wirbelbettreaktors 20, mit dem die Kristallinität eines Polyester-Granulats auf den gewünschten

25 Grad, insbesondere auf 40 bis 48%, erhöht wird. Dabei wird das Granulat über ein Förderorgan 10 in einen mit rechteckigen Fluidisierungsflächen ausgestatteten Wirbelbettkristallisator 20 mit zwei Zonen 30,50 geführt, in dem das Granulat unter ansteigenden Temperaturen von 170 — 210 °C, insbesondere 190 — 210 °C, und Gas mit einem Taupunkt von - 10 °C bis -

30 78 °C, insbesondere - 10 °C bis -50 °C, kristallisiert wird.

Das Gas/Chipsverhältnis kann in der ersten Zone 2-4 und in der zweiten Zone 2-3, bei einer Verweilzeit von bis zu 60 min, vorzugsweise 20 — 35

min., betragen.

Die Gasführung kann in der Art erfolgen, dass das Gas über ein Lochblech verteilt, in die erste Zone 30 über eine Gaseinlassöffnung 40 mit einer  
5 Gasgeschwindigkeit von 3,2 — 4 m /sec und in die zweite Zone 50 über eine Gaseinlassöffnung 40' mit einer Gasgeschwindigkeit von 2,1 – 3,5 m/sec. gelangt (Leerraumgeschwindigkeit) und über einen gemeinsamen Gasaustritt 60 im oberen Bereich den Kristallisator 20 wieder verlässt. Diese Art der Gasführung führt in der ersten Zone 30 zu einem Wirbelbett mit  
10 Mischcharakteristik und in der zweiten Zone 50 zu einer Verwirbelung mit kontrollierter Granulatströmung. Der Staubanteil am Austritt des Kristallisators beträgt < 20 ppm.

Das nach der 1. Stufe der Kristallisation erhaltene Granulat hat  
15 vorzugsweise einen Kristallisationsgrad im Chip von etwa 42 - 50 %.

Das nach der 1. Stufe erhaltene, teilkristalline Polyestermaterial, vorzugsweise Granulat, fließt in einer 2. Stufe bei für die Kristallisation geeigneten Temperaturen (i) unter geringer mechanischer Störung und Gas  
20 im Gegenstrom, (ii) unter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom, und (iii) ohne mechanische Störung und Gas im Gleichstrom.

Die Stufen (i) bis (iii) der 2. Stufe der Kristallisation werden besonders bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, d.h. das Polyestermaterial durchläuft  
25 die Stufen (i) bis (iii) im einem kontinuierlichen Strom.

Das in der 2. Stufe (i) bis (iii) verwendete Gas ist vorzugsweise Luft oder Stickstoff, insbesondere Stickstoff.

30 Die in der 2. Stufe (i) bis (iii) für die Kristallisation geeignete Temperatur beträgt vorzugsweise etwa 190 bis etwa 220 °C, bevorzugter 195 bis 215 °C, und insbesondere 208 bis 213 °C.

Die Verweilzeit des Polyestermaterials in der 2. Stufe (i) beträgt vorzugsweise etwa 30 bis etwa 60 min., in der 2. Stufe (ii) etwa 30 bis etwa 60 min., und in der 2. Stufe (iii) etwa 180 bis etwa 300 min.

- 5 Insbesondere bevorzugt wird die 2. Stufe der Kristallisation in drei Zonen eines Schachtkristallisators durchgeführt, nämlich Zone 3, 4 und 5, in denen die Schritte (i) bis (iii) der 2. Stufe durchgeführt werden. In Zone 3 wird das Granulat unter periodisch auftretenden mechanischen Störungen mit Gas im Gegenstrom, in der Zone 4 unter periodisch auftretenden mechanischen  
10 Störungen mit Gas im Gleichstrom und in Zone 5 keiner mechanischen Störung und Gas im Gleichstrom unterworfen.

- Fig. 2 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform für einen erfindungsgemäß verwendbaren einen Schachtkristallisor 70, in dem die 2. Stufe der  
15 Kristallisation durchgeführt werden kann. Das Granulat wird in der 2. Stufe, wie in Fig. 2 dargestellt, in einen kontinuierlich arbeitenden, senkrecht stehenden dreiteiligen Schachtkristallisor 70 mit einer, in der Längsachse installierten zentrierten drehbaren Welle 170 eingebracht. Im ersten und zweiten Abschnitt 80, 90 des Schachtkristallisators, Zone 3 und 4, sind Arme  
20 180, 180' mit geringem Strömungswiderstand in bestimmten Abständen an der Welle angebracht, durch die eine periodische mechanische Störung des Schüttgutes erreicht wird. Aufgrund der Granulatbewegung wird eine Agglomeratbildung (Verklebung) des Materials verhindert. Im dritten Abschnitt 100 des Schachtkristallisators wird das Granulat in Zone 5 ohne  
25 Störung behandelt.

In der 3. und 4. Zone wird das Granulat periodisch mechanisch gestört, während in der 5. ungestörten Zone eine Verweilzeitvergleichmäßigung bei beginnender Postpolykondensation stattfindet.

30

Die Gasführung erfolgt in der Art, dass das Gas zwischen der 3. und 4. Zone (erster und zweiter Abschnitt des Schachtkristallisators) über eine Gaseinlassöffnung 140 zugeführt wird und den Kristallisor im oberen bzw.

ersten Abschnitt 80 über eine Gasaustrittsöffnung 150 und anteilmäßig auch unteren bzw. dritten Abschnitt 100 über eine Gasaustrittsöffnung 160 wieder verlässt. Dabei wird das Gas in der 3. Zone (erster Abschnitt des Schachtkristallisators) im Gegenstrom zum Granulat und in der 4. und 5. Zone im Gleichstrom (zweiter und dritter Abschnitt des Schachtkristallisators) geführt.

Die Gasaustrittöffnungen (150, 160) sind dabei bevorzugt so angeordnet, dass das durch die Gaseintrittsöffnung (140) eingeleitete Gas möglichst lange mit dem Granulat im Gegen- bzw. im Gleichstrom geführt wird, d.h. am Anfang des ersten Abschnitts (80) und am Ende des dritten Abschnitt (100) des Schachtkristallisators (70).

In der 3. Zone (erster Abschnitt 80 des Schachtkristallisators 70) wird das PET-Granulat unter periodisch einwirkender mechanischer Störung bevorzugt mittels heißem Gas, insbesondere Stickstoff, im Gegenstrom zum Granulat mit einem Gas-Schnitzelverhältnis von 1-3 und einer Verweilzeit von 30-60 min. auf 190-220 °C aufgeheizt.

In der 4. Zone (zweiter Abschnitt 90 des Schachtkristallisators 70) wird das PET unter periodisch einwirkender mechanischer Störung bevorzugt bei 190-220 °C mit dem Gas, insbesondere Stickstoff, im Gleichstrom bei einem Gas-Chip-Verhältnis von 0.5-1 weiter kristallisiert und vergleichmässigt. Die Verweilzeit beträgt 30-60 min.

Das in der 3. und 4. Zone auf diese Weise behandelte PET-Granulat wird bevorzugt in der ungestörten 5. Zone (Abschnitt 100 des Schachtkristallisators 70) bei einer Temperatur von 190-215 °C im Gleichstrom mit einem Gas/Schnitzel-Verhältnis von 0.1-3 in der Weise behandelt, dass bei einer mittleren Verweilzeit von 60-180 min., neben der Aldehyd-Reduzierung und Kristallisation, hier in Abhängigkeit der Feuchtigkeit des Gases nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Postpolykondensation zwischen 0 – 0,10 dl/g I.V. – Zunahme gezielt

stattfindet.

In der 3. und 4. Zone wird das Granulat periodisch mechanisch gestört, während in der 5. ungestörten Zone eine Verweilzeitvergleichmäßigung bei  
5 beginnender Postpolykondensation stattfindet.

Die Gasführung erfolgt in der Art, dass das Gas zwischen der 3. und 4. Zone (erster und zweiter Abschnitt des Schachtkristallisators) über eine Gaseinlassöffnung zugeführt wird und den Kristallisor im oberen bzw.  
10 ersten Abschnitt über eine Gasaustrittsöffnung und anteilmäßig auch unteren bzw. dritten Abschnitt über eine Gasaustrittsöffnung wieder verlässt. Dabei wird das Gas in der 3. Zone (erster Abschnitt des Schachtkristallisators) im Gegenstrom zum Granulat und in der 4. und 5.  
Zone im Gleichstrom (zweiter und dritter Abschnitt des  
15 Schachtkristallisators) geführt.

Die Gasaustrittsöffnungen sind dabei bevorzugt so angeordnet, dass das durch die Gaseintrittsöffnung eingeleitete Gas möglichst lange mit dem Granulat im Gegen- bzw. im Gleichstrom geführt wird, d.h. am Anfang des  
20 ersten Abschnitts und am Ende des dritten Abschnitts des Schachtkristallisators.

Die Gesamtverweilzeit des Polyestermaterials in der 1. und 2. Stufe der Kristallisation, wenn diese die vorstehend beschriebenen die Zonen 1 bis 5 umfasst, beträgt vorzugsweise zwischen 290 - 480 min., insbesondere 350  
25 — 450 min., wobei das Verweilzeitverhältnis, in der 1. Stufe im Vergleich zur Verweilzeit in der 2. Stufe 1: 4 bis 1: 21 ist. Insbesondere bevorzugt beträgt das Verweilzeitverhältnis in der 1. und 2. Stufe der Kristallisation, wenn diese Stufen die Zonen 1 bis 5 umfassen, eine Verweilzeit in den Zonen 3  
30 und 4, die 1- bis 6-mal so lange ist, wie in den Zonen 1 und 2 und eine Verweilzeit in der Zone 5, die 1,5- bis 5-mal so lange ist, wie in den Zonen 3 und 4.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Polyestermaterial hat bevorzugt eine I.V. von etwa 0,3 dl/g bis etwa 0,9 dl/g, bevorzugt etwa 0,3 dl/g bis 0,8 dl/g, besonders bevorzugt etwa 0,66 dl/g bis 0,9 dl/g, insbesondere etwa 0,72 bis 0,8 dl/g. Insbesondere bevorzugt wird ein  
5 Polyestermaterial eingesetzt, das eine I.V. von mindestens etwa 0,66 dl/g, bevorzugt etwa 0,66 bis 0,8 dl/g und insbesondere etwa 0,72 bis 0,8 dl/g hat, da das dabei erhaltene Material einen gewünscht niedrigen Gehalt an Acetaldehyd aufweist, nämlich < 10 ppm, insbesondere < 1 ppm, und daher geeignet ist, ohne anschließende SSP zu Polyesterformkörpern, bei denen  
10 ein niedriger Acetaldehydgehalt erforderlich ist, wie Flaschen, weiterverarbeitet zu werden.

Überraschend wurde gefunden, dass beim Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens die I.V. des Polyestermaterials mittels  
15 Feuchte im Gas gesteuert werden kann und somit ein Granulat gezielt hergestellt werden kann, welches den entsprechenden Flaschenapplikationen entspricht, wobei ein Granulat mit einer hohen I.V. eingesetzt werden kann.

20 Wenn Polyestermaterial mit einer I.V. von mindestens etwa 0,3 dl/g bis etwa 0,72 dl/g eingesetzt wird, wird vorzugsweise danach eine SSP durchgeführt.

Da teilkristalliner Polyester während der Kristallisation im Kristallisator und im folgenden Festphasenpolykondensationsreaktor durch eine hohe  
25 exotherme Wärmeentwicklung zu erhöhter Agglomeratbildung neigen kann und diese Verklebungen so stark sein können, dass sie sich bei der Anwendung üblicher Kristallisations- und Festphasenpolykondensationsverfahren nicht mehr voneinander lösen, ist es bevorzugt, im erfindungsgemäßen Verfahren kugelförmiges Polyestermaterial einzusetzen.  
30 Es können jedoch auch andere Granulatformen eingesetzt werden, wie zylinderförmiges oder schuppenförmiges Granulat.



Zylindrischen Granulate sind jedoch nicht bevorzugt, da sie wegen der Flächen und Kanten leichter verkleben und der Abrieb größer ist. Durch die Asymmetrie der zylindrischen Chips ist eine gleichmäßige Kristallisation vom Mantel zum Kern des Chips schwierig. Der Einsatz von annähernd

5 kugelförmigen Chips hat im Vergleich zum gleichgewichtigen zylindrischen Chip die Vorteile einer gleichmäßigeren Kristallisation, einer einheitlicheren Molmassenverteilung im Chip und eines 5 - 10 % höheren Schüttgewichts. Als weiterer wesentlicher Vorteil ist der bei Verwendung von kugelförmigen Chips niedrigere anfallende Staubanteil zu sehen.

10

Insbesondere bevorzugt hat das eingesetzte Granulat eine Oberfläche von 1,45 - 2.0 m<sup>2</sup>/kg, vorzugsweise 1.6 bis 1.8 m<sup>2</sup>/kg.

15

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Granulat hat vorzugsweise einen einheitlichen Kristallisationsgrad von etwa 53 bis etwa 55 %, vorzugsweise 54 %.

20

Das erfindungsgemäß erhaltene Granulat hat vorzugsweise einen Acetaldehydgehalt von <10 ppm, besonders bevorzugt 0.5 - 5 ppm und insbesondere < 1 ppm.

Der Staubanteil des Granulats beträgt < 20 ppm, vorzugsweise nach der erfindungsgemäßen Kristallisation <10 ppm.

25

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Gases mit einem Taupunkt von kleiner gleich - 10 °C, insbesondere durch Verwendung einer Wirbelbett- und Schachtkristallisation, ein Polyestergranulat mit geringem Acetaldehydwert, geringer Acetaldehydformation, hervorragender

30 Farbbrillanz, sehr kleinen Staubwerten, ohne Verklebungen und beim Einsatz von Chips mit hohen I.V. zwischen 0.66 — 0.90 dl/g aus der Schmelzepolykondensation, wobei auf eine anschließende Festphasenpolykondensation verzichtet werden kann, hergestellt werden

kann. Außerdem kann der Acetaldehydgehalt von 50 – 30 ppm auf 5 – 7 ppm reduziert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterformkörpern, wobei Polyestermaterial, insbesondere Granulat, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer I.V. – Erhöhung zwischen 0 – 0,10 dl/g ohne Festphasenpolykondensation verwendet wird. Polyestermaterial kann somit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Durchführen einer Festphasenpolykondensation zum Herstellen der Polyesterformkörper verwendet werden, was wegen der geringeren Kosten und geringerem apparativen und energetischen Aufwand vorteilhaft ist.

Insbesondere kann Polyestermaterial, besonders in Form von Granulat oder Chips, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde und mit einer I.V. aus der Schmelzepolykondensation von  $> 0.66$  dl/g, direkt ohne weitere Aufkondensation in einem Festphasenpolykondensationsreaktor der Verarbeitung im Streckblas- oder Spritzstreckblasverfahren zur Herstellung der Polyesterformkörper zugeführt werden. Der besondere Vorteil liegt in deutlichen besseren Aufschmelzeigenschaften bei der Verarbeitung des Granulats zu Preforms. Die notwendige Schmelzenergie liegt mit Werten unter  $< 56$  kJ/kg, vorzugsweise 50 – 52 kJ/kg. Der Schmelzpunkt, gemessen nach DSC ohne vorheriges Aufschmelzen (DSCO) liegt bei um  $242 - 244$  °C in einem sehr günstigen Bereich für die Verarbeitung zu Preforms und Flaschen.

Die Polyesterformkörper sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Flaschen, Folien, Filmen, Filamenten, Fasern und technischen hochfesten Fäden.

Die Erfindung wird nunmehr anhand einiger, in keiner Weise die Erfindung beschränkender Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Die angegebenen Eigenschaftswerte wurden hierbei wie folgt ermittelt:

Die Intrinsic-Viskosität (I.V.) wurde bei 25 °C an einer Lösung von 500 mg Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1 2-Dichlorbenzol (3:2 Gew.-Teile) gemessen.

5

Die COOH-Endgruppenkonzentration wurde mittels photometrischer Titration mit 0,05 ethanolischer Kalilauge gegen Bromthymolblau einer Lösung eines Polyesters in einem Gemisch aus o-Kresol und Chloroform (70:30 Gew.-Teile) bestimmt.

10

Die Bestimmung von Diethylenglykol (DEG), Isophthalsäure (IPA) und 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) im Polyester erfolgt mittels Gaschromatographie nach vorangegangener Methanolyse von 1 g Polyester in 30 ml Methanol unter Zusatz von 50 mg/l Zinkacetat im Bombenrohr bei 200 °C.

15

Die Messung des Trübungswertes in "nephelometrischen Trübungseinheiten" (NTU) erfolgte an einer 10 Gew.-%-igen Lösung von Polyester in Phenol/ Dichlorbenzol (3:2 Gew.-Teile) mit einem Nephelometer der Fa. Hach (Typ XR, nach US-Patent 4 198 161) in einer Küvette mit 22,2 mm Durchmesser in Analogie zu der für Wasser gebräuchlichen Norm DIN 38404, Teil 2. Gemessen wird die Intensität des Streulichtes im Vergleich zu einer Formazin-Standardlösung abzüglich des Wertes vom Lösungsmittel (ca. 0,3 NTU).

20

25

Die Messung der Farbwerte L und b erfolgte nach HUNTER. Die Polyesterchips wurden zunächst im Trockenschrank bei  $135 \pm 5$  °C während einer Stunde kristallisiert. Die Farbwerte wurden danach ermittelt, indem in einem Dreibereichfarbmeßgerät der Farbton der Polyesterprobe mit drei Fotozellen, denen je ein Rot-, Grün- und Blaufilter vorgeschaltet war, gemessen wurde (X-, Y- und Z-Werte): Die Auswertung erfolgte nach der Formel von HUNTER, wobei

30

$L = 10 \sqrt{Y}$  und

$$b = \frac{7,0}{\sqrt{Y} (Y - 0,8467 Z)}$$

5 ist.

Der Acetaldehydgehalt (AA) wurde bestimmt, indem der Acetaldehyd durch Erhitzen in einem geschlossenen Gefäß aus Polyester ausgetrieben wurde und der Acetaldehyd im Gasraum des Gefäßes gaschromatographisch mit dem Head space-Injektionssystem H540, Perkin Elmer; Trägergas: Stickstoff; Säule: 1,5 m Edelstahl; Füllung: Poropack Q, 80 — 100 mesh; Probemenge: 2g; Heiztemperatur: 150 °C. Heizdauer: 90 min. bestimmt wurde.

15 Die Staubanalyse wird gravimetrisch durchgeführt. Dazu werden 1 kg Chips mit Methanol gewaschen, das Waschmittel über ein Filter abfiltriert und der Rückstand getrocknet und gewogen.

Das Produkt wird eingewogen und von einer Anfangstemperatur um 35 °C mit einer Heizrate von 10 K / min auf 300 °C erwärmt und anschließend der Schmelzpunkt und die für den Aufschmelzvorgang benötigte Schmelzenergie ermittelt (DSCO – entspricht der DSC (Differential Scanning Calorimetry)-Methode, jedoch ohne vorheriges Aufschmelzen der Probe).

25 Die Oligomerenbestimmung im PET erfolgt durch Lösung in einer Mischung aus 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP)/ Chloroform. Das hochmolekulare PET wird mittels Methanol gefällt, abfiltriert und die Lösung unter Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Oligomerenrückstand erneut in einer Standardlösung, bestehend aus Toluol in HFIP / Chloroform in Lösung gebracht und mittels Gel Permeation Chromatography (GPC) der Oligomerengehalt bestimmt.

Zur Bestimmung des Kristallisationsgrades (KTG) wird dreimal die Dichte von 30 Chips in einem Dichtegradienten mit einem Tetrachlorethan/Heptan-Gemisch bei 23 °C ermittelt und berechnet nach

- 5 Die Ermittlung der Schmelzenthalpie (Heat of Fusion; HOF) erfolgt getrennt von der DSCO – Analyse in der Weise, dass die PET – Einwaage in 50 K – Schritten bis auf 200 °C erwärmt, 5 min. gehalten und anschließend mit 10 K / min. bis auf 300 °C erhitzt wird und die verbrauchte Energie in kJ/kg zu bestimmen ist.

10

#### Beispiel 1 (Vergleich)

- Im Beispiel 1 wurden amorphe Kugelchips mit einem Gewicht von 15,5 mg / Chips und mit einer Oberfläche von 1.55 m<sup>2</sup>/kg, einem Schüttgewicht von 15 840 kg/m<sup>3</sup> und einer I.V. von 0.612dl/g, aus dem Schmelzpolykondensationsverfahren zur Herstellung von leicht modifiziertem PET für Flaschen für die Befüllung mit Süßgetränken kristallisiert und festphasenpolykondensiert.

- 20 Einsatzmaterial im Beispiel 1

Katalysatorgehalt Sb: 200 ppm, IPA: 2 Ma-%, DEG: 1,4 Ma-%

Die Ergebnisse des Beispiels 1 werden in der Tabelle 1 und die Ergebnisse aus dem Beispiel 2 – 4 in Tabellen 2 - 4 und in der Anlage 1 dargestellt.

Tabelle 1, Beispiel 1

(Standardkristallisation mit nachfolgender SSP, Taupunkt -75°C im SSP-Reaktor)

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zone 1 und 2) Wirbelbettkristallisa- tor VWZ: 60min. T: 200°C	2. Kristallisation Schachtkristallisa- tor (Zonen 3 bis 5) VWZ: 180min. T: 215°C	SSP VWZ: 12Std. T: 207.5°C Delta I.V.= 0.240[dl/g]
I.V. [dl/g]	0.60	0.62	0.64	0.84
COOH [mmol/kg]	30	27	26	26
DSCO [°C]	-	-	-	244
Farbe L	83	85.1	88.1	89.4
Farbe b	-3.3	-1.0	-0.6	-0.6
AA [ppm]	55	8.8	1	0.2
KTG [°C]	-	46.1	53.1	55.2
HOF [kJ/kg]				58.6
Oligomere [%]	-			0,6
Staub [ppm]	< 10	-	-	< 20

- 5 Im Beispielen 2 - 4 wurden amorphe Kugelchips mit einem Gewicht von 14 mg / Chip und mit einer Oberfläche von 1.61 m<sup>2</sup>/kg, einem Schüttgewicht von 880 kg/m<sup>3</sup> und einer I.V. von 0.74 – 0,76 dl/g, aus dem Schmelzepolykondensationsverfahren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

10

Im Beispiel 2 wurden diese Chips bei einem Taupunkt von -75 °C, -30 °C und -15 °C im Trägergas Stickstoff, einer Verweilzeit von 7,6 Stunden bei Temperaturen zwischen 205 und 213 °C kristallisiert.

- 15 Einsatzmaterial im Beispiel 2:  
Katalysatorgehalt Sb: 250 ppm, IPA: 2 Ma-%, DEG: 1,4 Ma-%,

Beispiel 2

Tabelle2, Beispiel 2 (Kristallisation bei einem Taupunkt von -75 / -30 / -15 °C im Gaskreislauf)

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zonen 1 und 2) Wirbelbettkristallisator VWZ: 52min. T: 205°C Tp Gas -75 /-30/-15°C	2. Kristallisation (Zonen 3 bis 5) Schachtkristallisator VWZ: 403 min. T: 213°C Tp Gas -75 /-30 / -15 °C
I.V. [dl/g]	0.76	0.73 – 0.74	0.87 / 0.82 / 0.76
COOH [mmol/kg]	25	-	14 / 19 / 20
DSCO [°C]	-	-	243 / 242 / 239
Farbe L	81	-	85
Farbe b	-3	-	0 – 0,5
AA [ppm]	42	5 – 6	0,7 / 0.6 / 0.5
KTG [°C]	-	48 – 50	54
HOF [kJ/kg]	-	-	57.5 / 54.2 / 54.3
Oligomere [%]	-	-	0.8
NTU	6.5	-	2 – 4
Staub [ppm]	< 10	-	13.7

5

In einem weiteren Beispiel 3 wurden amorphe Kugelchips nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei einem Taupunkt von -39, °C, -30 °C, -17 °C im Trägergas Stickstoff, einer Verweilzeit von 7,6 Stunden bei Temperaturen zwischen 205 und 213 ° kristallisiert.

10

Einsatzmaterial im Beispiel 3 und 4:

Katalysatorgehalt Sb: 220 ppm, IPA: 2 Ma-%, DEG: 1,4 Ma-%

Beispiel 3

Tabelle 3, Beispiel 3 (Kristallisation bei einem Taupunkt von -39 / -30 / -17 °C im Gaskreislauf)

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zonen 1 und 2) Wirbelbettkristallisator VWZ: 52min. T: 205°C Tp Gas -39 / -30 / -17°C	2. Kristallisation (Zonen 3 bis 5) Schachtkristallisator VWZ: 403 min. T: 213°C Tp Gas -39 / -30 / -17 °C
I.V. [dl/g]	0.74-0.75	0.73 - 0.74	0.82 / 0.80 / 0.76
COOH [mmol/kg]	20	-	15 / 17 / 22
DSCO [°C]	-	-	243 / 240 / 240
Farbe L	80	-	86
Farbe b	-3	-	0 - 0.5
AA [ppm]	35	5	0.5 - 0.6
KTG [°C]	-	48 - 50	55
HOF [kJ/kg]	-	-	54 - 56
Oligomere [%]	-	-	0.9 - 1.0
NTU	3 - 5	-	2
Staub [ppm]	< 10	-	15.4

5

Im Beispiel 4 wurden amorphe Kugelchips nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei einem Taupunkt von -39 im Trägergas Stickstoff, einer verringerten Verweilzeit von 6,7 Stunden bei Temperaturen zwischen 205 und 213 ° kristallisiert.

10



Beispiel 4

Tabelle 4, Beispiel 4 (Kristallisation bei einem Taupunkt von -39 °C im Gaskreislauf bei verkürzter Verweilzeit)

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zonen 1 und 2) Wirbelbettkristallisator VWZ: 46min. T: 205°C Tp Gas - 39 °C	2. Kristallisation (Zonen 3 bis 5) Schachtkristallisator VWZ: 353 min. T: 213°C Tp Gas -39 °C
I.V. [dl/g]	0.74	0.73	0.81
COOH [mmol/kg]	20	-	
DSCO [°C]	-	-	
Farbe L	81	-	86
Farbe b	-3	-	-0.5
AA [ppm]	32	7	0.6
KTG [°C]	-	48	54
HOF [kJ/kg]	-	-	52.4
Oligomere [%]	-	-	1.03
NTU	3.3	-	4.1
Staub [ppm]	< 10	-	11.9

5

Fig. 3 zeigt eine Reaktionskurve der I.V. – Entwicklung in Abhängigkeit der eingestellten Taupunkte des Gases bei gleichbleibender Antimonkonzentration im PET und bei einer Verweilzeit in der Kristallisation von 445 min.

10

Die Granulat wurde bei 180 °C über 4 Stunden in einem Challenger Trockner für die Prefromherstellung vorbereitet.

Die Verarbeitung zu Preforms erfolgte an einer Produktionsmaschine vom Typ Husky XL300P / 48 Kavitäten zu 28 g Preforms bei 295 °C beim Vergleichsprodukt und unter Temperaturabsenkung im Hotrunner auf 270 - 275 °C bei der Verarbeitung der Chips aus dem erfindungsgemäßen Verfahren.

20 Die Flaschenherstellung wurde an einer Labormaschine von Sidel mit einem

Werkzeug mit Coca Cola Design unter Standardbedingungen hergestellt.

- Die Preform- und Flaschenherstellung verlief problemlos. Die Transparenz der Flaschen war gut und farbneutral. Der Acetaldehydgehalt nach der
- 5 üblichen Headspacemethode lag bei den Flaschen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwischen 1.0 — 2.5, Mittelwert 1.9  $\mu\text{g/l}$  im Vergleich zu den Flaschen nach der herkömmlichen Festphasenpolykondensation mit 2.5 – 3.1  $\mu\text{g/l}$ . Die mechanischen Eigenschaften der Flaschen unterschieden sich nicht.

## Patentansprüche

- 5     1.     Verfahren zum Herstellen von Polyestern, umfassend eine Kristallisation eines Polyestermaterials, wobei die Kristallisation in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt von (kleiner gleich)  $\leq$  etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.
- 10    2.     Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Taupunkt im Bereich von etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt.
3.     Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gas Luft, Stickstoff oder ein Gemisch davon ist.
- 15    4.     Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Gas Stickstoff ist.
5.     Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Intrinsische Viskosität I.V. des Polyestermaterials während der  
20    Kristallisation um etwa 0 bis etwa 0,11 dl/g ansteigt.
6.     Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Taupunkt des Gases in Abhängigkeit von dem gewünschten Anstieg an I.V. eingestellt wird.
- 25    7.     Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche wobei die Kristallisation bei Temperaturen von etwa  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.
- 30    8.     Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Temperatur während der Kristallisation kontinuierlich um bis zu etwa  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhöht wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kristallisation bis zu etwa 10 h durchgeführt wird.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kristallisation in wenigstens zwei Stufen durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die 1. Stufe der Kristallisation bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt wird als die 2. Stufe der Kristallisation.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei die 1. Stufe der Kristallisation bei einer Temperatur von etwa 150°C bis etwa 210 °C und die 2. Stufe der Kristallisation bei einer Temperatur von etwa 180 °C bis etwa 230 °C durchgeführt wird.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüchen 10 bis 12, wobei die 1. Stufe der Kristallisation bis etwa 2 h und die 2. Stufe bis etwa 8 h durchgeführt wird.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei die 1. Stufe der Kristallisation unter Verwendung eines Gasstroms unter Verwirbelung durchgeführt wird.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die 1. Stufe der Kristallisation in einem Wirbelbettreaktor durchgeführt wird.
- 30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei in der 2. Stufe der Kristallisation das Polyestermaterial (i) unter mechanischer Störung in Gas im Gegenstrom, (ii) unter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom und (iii) ohne mechanische Störung und Gas im Gleichstrom fließt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die 2. Stufe der Kristallisation in einem Schachtkristallisator durchgeführt wird.
18. Verfahren zum Herstellen eines Polyesterformkörpers, wobei  
5 Polyestermaterial, erhältlich mit einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche verwendet wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der Polyesterformkörper  
10 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Flaschen, Folien, Filmen, Filamenten, Fasern und technischen hochfesten Fäden.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 oder 19, wobei  
15 Polyestermaterial ohne Durchführen einer Festphasenpolykondensation in einer anschließenden Reaktionsstufe zum Herstellen der Polyesterformkörper verwendet wird.

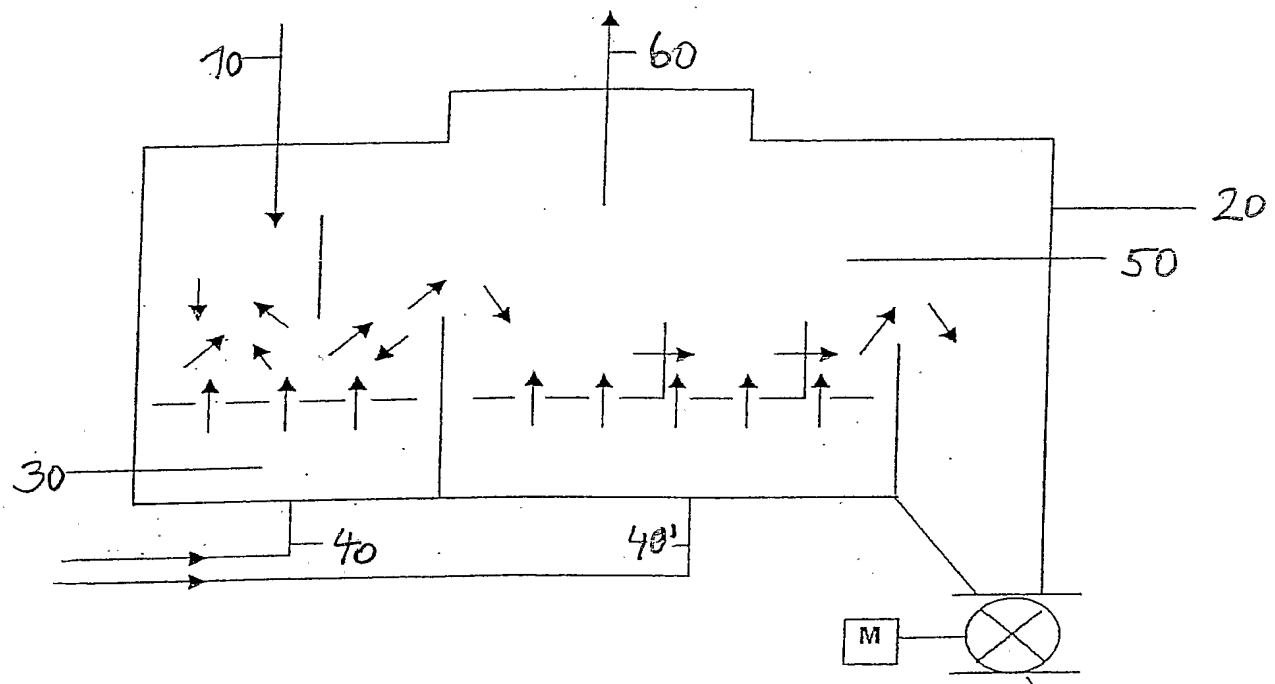


Fig. 1

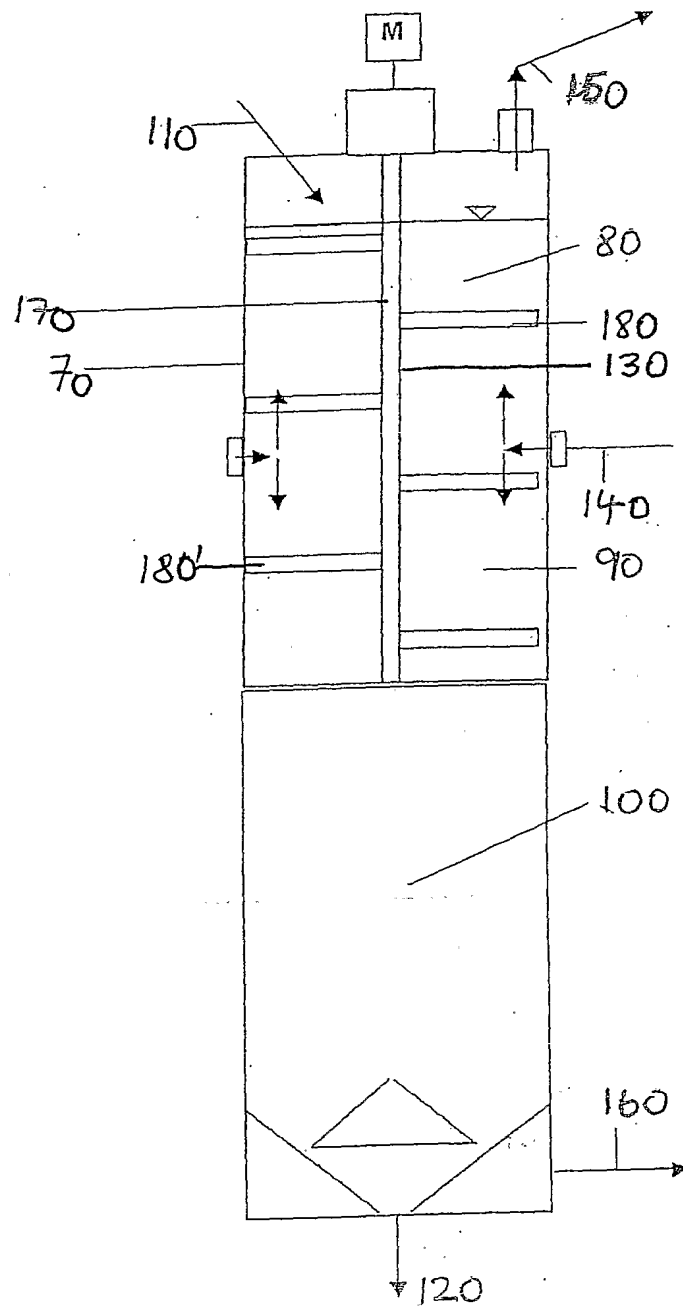


Fig. 2

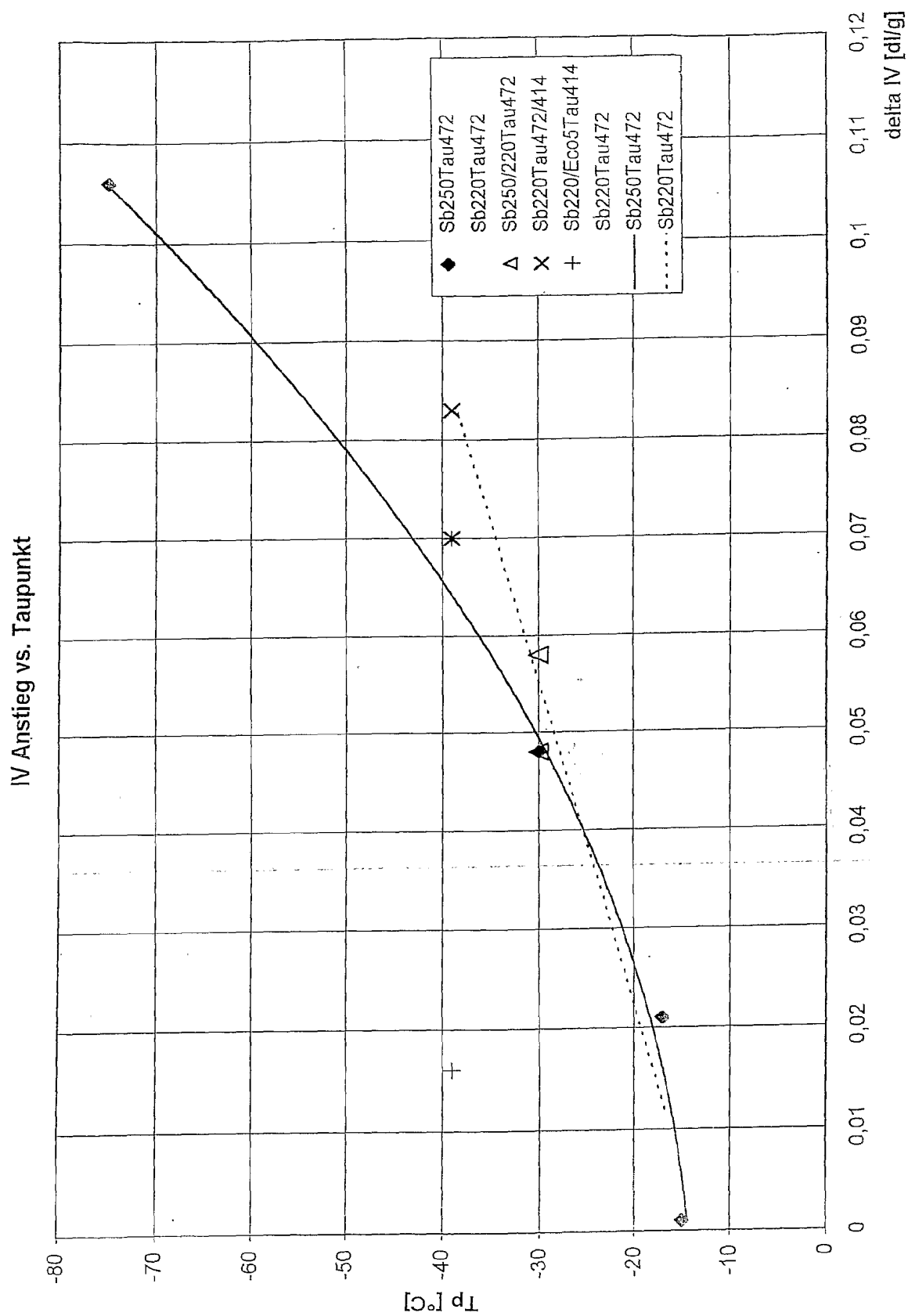


Fig. 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/002003

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/055093 A (BUEHLER AG; CHRISTEL, ANDREAS; CULBERT, BRENT, ALLAN) 1 July 2004 (2004-07-01) the whole document	1-20
X	WO 03/085026 A (EUROTECNICA DEVELOPMENT & LICENSING S.P.A; CODIGNOLA, FRANCO) 16 October 2003 (2003-10-16) the whole document	1-20
X	WO 03/033581 A (TEIJIN LIMITED; NAKAO, TAKUO; CHIKATSUNE, TETSUYA; NAKASHIMA, MINORU;) 24 April 2003 (2003-04-24) the whole document	1-20
X	US 2002/094402 A1 (JEN ZO-CHUN) 18 July 2002 (2002-07-18) the whole document	1-20
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2005

Date of mailing of the international search report

15/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/002003

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 273 610 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 8 January 2003 (2003-01-08) the whole document -----	1-20
X	US 2002/128427 A1 (SCHAAF ECKEHART ET AL) 12 September 2002 (2002-09-12) the whole document -----	1-20
X	US 2003/139543 A1 (WILHELM FRITZ ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) the whole document -----	1-20
X	US 2002/032300 A1 (DOWLING CONOR M ET AL) 14 March 2002 (2002-03-14) the whole document -----	1-20
X	EP 0 939 095 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 1 September 1999 (1999-09-01) the whole document -----	1-20
X	US 5 968 429 A (TREECE ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) the whole document -----	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2005/002003

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: —  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210**
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

The current claims 1 to 20 relate to processes characterised in each case by a desirable attribute or property, namely a parameter as specified to the last two lines of claim 1 ("in the presence of a gas with a dew point temperature of..."). The claims therefore cover all processes that have this attribute or property, yet only a limited number of processes of this type have adequate support in the description (PCT Article 5). In this instance the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the full range of subject matter for which protection is sought. Irrespective of this, the claims also lack the requisite clarity (PCT Article 6) because they attempt to define the process in terms of the results which are to be achieved. This lack of clarity too is such that it is impossible to carry out a meaningful search covering the full range of subject matter for which protection is sought. The search was therefore directed to the parts of the claims that appear to be clear, supported and disclosed in the above sense, that is the parts relating to the processes according to examples 1 to 4, which are defined in the description as preferred embodiments of the invention.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004055093	A	01-07-2004	DE 10259694 A1 AU 2003269668 A1 WO 2004055093 A1	01-07-2004 09-07-2004 01-07-2004
WO 03085026	A	16-10-2003	IT MI20020734 A1 AU 2003229628 A1 WO 03085026 A1 EP 1492835 A1	08-10-2003 20-10-2003 16-10-2003 05-01-2005
WO 03033581	A	24-04-2003	JP 2003119316 A JP 2003128623 A JP 2003128600 A JP 2003160651 A JP 2003160652 A JP 2003160653 A JP 2003160654 A CN 1571810 A EP 1437377 A1 WO 03033581 A1 MX PA04003380 A TW 591049 B US 2005004390 A1	23-04-2003 08-05-2003 08-05-2003 03-06-2003 03-06-2003 03-06-2003 03-06-2003 26-01-2005 14-07-2004 24-04-2003 21-06-2004 11-06-2004 06-01-2005
US 2002094402	A1	18-07-2002	JP 2002226568 A	14-08-2002
EP 1273610	A	08-01-2003	JP 2002226563 A EP 1273610 A1 US 2003109667 A1 US 2004044173 A1 CN 1457343 A WO 02062869 A1	14-08-2002 08-01-2003 12-06-2003 04-03-2004 19-11-2003 15-08-2002
US 2002128427	A1	12-09-2002	DE 10045719 A1 CN 1344754 A EP 1188783 A2 ES 2217068 T3	04-04-2002 17-04-2002 20-03-2002 01-11-2004
US 2003139543	A1	24-07-2003	DE 10001477 A1 AT 261769 T AU 2373101 A CN 1395505 A WO 0151199 A1 EP 1251957 A1 TW 548132 B	16-08-2001 15-04-2004 24-07-2001 05-02-2003 19-07-2001 30-10-2002 21-08-2003
US 2002032300	A1	14-03-2002	US 6258925 B1 AU 1356402 A BR 0200448 A CA 2368798 A1 CN 1393482 A EG 23090 A EP 1270641 A2 JP 2003026789 A MX PA02001767 A TW 574251 B CA 2330283 A1 CN 1359963 A ,C EP 1114838 A1	10-07-2001 02-01-2003 29-04-2003 29-12-2002 29-01-2003 31-03-2004 02-01-2003 29-01-2003 23-01-2003 01-02-2004 07-07-2001 24-07-2002 11-07-2001

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002032300	A1		ID 28868 A	12-07-2001
			JP 2001190963 A	17-07-2001
			MX PA01000241 A	04-11-2002
			NO 20010055 A	09-07-2001
			NZ 509185 A	30-11-2001
			PL 344958 A1	16-07-2001
			AU 771037 B2	11-03-2004
			AU 1002901 A	26-07-2001
			BR 0100020 A	28-08-2001
			ZA 200100131 A	09-07-2001
EP 0939095	A	01-09-1999	CN 1227853 A ,C	08-09-1999
			DE 69908209 D1	03-07-2003
			DE 69908209 T2	25-03-2004
			EP 0939095 A2	01-09-1999
			ES 2200468 T3	01-03-2004
			ID 23606 A	04-05-2000
			JP 2000086748 A	28-03-2000
			TW 555779 B	01-10-2003
			US 6320014 B1	20-11-2001
			US 2001017429 A1	30-08-2001
US 5968429	A	19-10-1999	AU 719114 B2	04-05-2000
			AU 6764198 A	12-10-1998
			BR 9808276 A	16-05-2000
			CA 2284517 A1	24-09-1998
			CN 1250407 A ,C	12-04-2000
			EP 1009613 A1	21-06-2000
			JP 2001516297 T	25-09-2001
			WO 9841381 A1	24-09-1998
			AU 725646 B2	19-10-2000
			AU 6572398 A	12-10-1998
			AU 6763998 A	12-10-1998
			AU 726051 B2	26-10-2000
			AU 6764098 A	12-10-1998
			BR 9808275 A	16-05-2000
			BR 9808291 A	16-05-2000
			CA 2283677 A1	24-09-1998
			CA 2285444 A1	24-09-1998
			CN 1107581 C	07-05-2003
			CN 1109705 C	28-05-2003
			DE 69806358 D1	08-08-2002
			DE 69806358 T2	13-03-2003
			DE 69808055 D1	24-10-2002
			DE 69808055 T2	05-06-2003
			EP 0968243 A1	05-01-2000
			EP 0968076 A1	05-01-2000
			ES 2175690 T3	16-11-2002
			ES 2180157 T3	01-02-2003
			JP 2001517164 T	02-10-2001
			JP 3464489 B2	10-11-2003
			JP 2001516389 T	25-09-2001
			WO 9841559 A1	24-09-1998
			WO 9841375 A1	24-09-1998
			WO 9841560 A1	24-09-1998
			US 5980797 A	09-11-1999
			US 5945460 A	31-08-1999

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002003

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G63/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/055093 A (BUEHLER AG; CRISTEL, ANDREAS; CULBERT, BRENT, ALLAN) 1. Juli 2004 (2004-07-01) das ganze Dokument	1-20
X	WO 03/085026 A (EUROTECNICA DEVELOPMENT & LICENSING S.P.A; CODIGNOLA, FRANCO) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) das ganze Dokument	1-20
X	WO 03/033581 A (TEIJIN LIMITED; NAKAO, TAKUO; CHIKATSUNE, TETSUYA; NAKASHIMA, MINORU;) 24. April 2003 (2003-04-24) das ganze Dokument	1-20
X	US 2002/094402 A1 (JEN ZO-CHUN) 18. Juli 2002 (2002-07-18) das ganze Dokument	1-20

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 273 610 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 8. Januar 2003 (2003-01-08) das ganze Dokument	1-20
X	US 2002/128427 A1 (SCHAAF ECKEHART ET AL) 12. September 2002 (2002-09-12) das ganze Dokument	1-20
X	US 2003/139543 A1 (WILHELM FRITZ ET AL) 24. Juli 2003 (2003-07-24) das ganze Dokument	1-20
X	US 2002/032300 A1 (DOWLING CONOR M ET AL) 14. März 2002 (2002-03-14) das ganze Dokument	1-20
X	EP 0 939 095 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 1. September 1999 (1999-09-01) das ganze Dokument	1-20
X	US 5 968 429 A (TREECE ET AL) 19. Oktober 1999 (1999-10-19) das ganze Dokument	1-20



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/002003

### Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. —  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. —  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr. —  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

### Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. —
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: —

#### Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: -

Die geltenden Patentansprüche 1 bis 20 beziehen sich auf ein Verfahren, jeweils charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich die Parameter entsprechend den letzten beiden Zeilen des vorliegenden Hauptanspruchs 1 (" ... in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt ... "). Die Patentansprüche umfassen daher alle Verfahren, die diese Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Artikels 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Verfahren liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Artikels 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, das Verfahren über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, dass er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die Verfahren, die in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 der Beschreibung als bevorzugte Ausführungsformen der Anmeldung definiert sind.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004055093	A	01-07-2004	DE 10259694 A1	01-07-2004
			AU 2003269668 A1	09-07-2004
			WO 2004055093 A1	01-07-2004
WO 03085026	A	16-10-2003	IT MI20020734 A1	08-10-2003
			AU 2003229628 A1	20-10-2003
			WO 03085026 A1	16-10-2003
			EP 1492835 A1	05-01-2005
WO 03033581	A	24-04-2003	JP 2003119316 A	23-04-2003
			JP 2003128623 A	08-05-2003
			JP 2003128600 A	08-05-2003
			JP 2003160651 A	03-06-2003
			JP 2003160652 A	03-06-2003
			JP 2003160653 A	03-06-2003
			JP 2003160654 A	03-06-2003
			CN 1571810 A	26-01-2005
			EP 1437377 A1	14-07-2004
			WO 03033581 A1	24-04-2003
			MX PA04003380 A	21-06-2004
			TW 591049 B	11-06-2004
			US 2005004390 A1	06-01-2005
US 2002094402	A1	18-07-2002	JP 2002226568 A	14-08-2002
EP 1273610	A	08-01-2003	JP 2002226563 A	14-08-2002
			EP 1273610 A1	08-01-2003
			US 2003109667 A1	12-06-2003
			US 2004044173 A1	04-03-2004
			CN 1457343 A	19-11-2003
			WO 02062869 A1	15-08-2002
US 2002128427	A1	12-09-2002	DE 10045719 A1	04-04-2002
			CN 1344754 A	17-04-2002
			EP 1188783 A2	20-03-2002
			ES 2217068 T3	01-11-2004
US 2003139543	A1	24-07-2003	DE 10001477 A1	16-08-2001
			AT 261769 T	15-04-2004
			AU 2373101 A	24-07-2001
			CN 1395505 A	05-02-2003
			WO 0151199 A1	19-07-2001
			EP 1251957 A1	30-10-2002
			TW 548132 B	21-08-2003
US 2002032300	A1	14-03-2002	US 6258925 B1	10-07-2001
			AU 1356402 A	02-01-2003
			BR 0200448 A	29-04-2003
			CA 2368798 A1	29-12-2002
			CN 1393482 A	29-01-2003
			EG 23090 A	31-03-2004
			EP 1270641 A2	02-01-2003
			JP 2003026789 A	29-01-2003
			MX PA02001767 A	23-01-2003
			TW 574251 B	01-02-2004
			CA 2330283 A1	07-07-2001
			CN 1359963 A ,C	24-07-2002
			EP 1114838 A1	11-07-2001

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002032300 A1		ID 28868 A	12-07-2001
		JP 2001190963 A	17-07-2001
		MX PA01000241 A	04-11-2002
		NO 20010055 A	09-07-2001
		NZ 509185 A	30-11-2001
		PL 344958 A1	16-07-2001
		AU 771037 B2	11-03-2004
		AU 1002901 A	26-07-2001
		BR 0100020 A	28-08-2001
		ZA 200100131 A	09-07-2001
EP 0939095 A	01-09-1999	CN 1227853 A ,C	08-09-1999
		DE 69908209 D1	03-07-2003
		DE 69908209 T2	25-03-2004
		EP 0939095 A2	01-09-1999
		ES 2200468 T3	01-03-2004
		ID 23606 A	04-05-2000
		JP 2000086748 A	28-03-2000
		TW 555779 B	01-10-2003
		US 6320014 B1	20-11-2001
		US 2001017429 A1	30-08-2001
US 5968429 A	19-10-1999	AU 719114 B2	04-05-2000
		AU 6764198 A	12-10-1998
		BR 9808276 A	16-05-2000
		CA 2284517 A1	24-09-1998
		CN 1250407 A ,C	12-04-2000
		EP 1009613 A1	21-06-2000
		JP 2001516297 T	25-09-2001
		WO 9841381 A1	24-09-1998
		AU 725646 B2	19-10-2000
		AU 6572398 A	12-10-1998
		AU 6763998 A	12-10-1998
		AU 726051 B2	26-10-2000
		AU 6764098 A	12-10-1998
		BR 9808275 A	16-05-2000
		BR 9808291 A	16-05-2000
		CA 2283677 A1	24-09-1998
		CA 2285444 A1	24-09-1998
		CN 1107581 C	07-05-2003
		CN 1109705 C	28-05-2003
		DE 69806358 D1	08-08-2002
		DE 69806358 T2	13-03-2003
		DE 69808055 D1	24-10-2002
		DE 69808055 T2	05-06-2003
		EP 0968243 A1	05-01-2000
		EP 0968076 A1	05-01-2000
		ES 2175690 T3	16-11-2002
		ES 2180157 T3	01-02-2003
		JP 2001517164 T	02-10-2001
		JP 3464489 B2	10-11-2003
		JP 2001516389 T	25-09-2001
		WO 9841559 A1	24-09-1998
		WO 9841375 A1	24-09-1998
		WO 9841560 A1	24-09-1998
		US 5980797 A	09-11-1999
		US 5945460 A	31-08-1999